

WATER-BASED COATING COMPOSITION

Patent Number: JP7048537
Publication date: 1995-02-21
Inventor(s): MORIYA MAKOTO; others: 01
Applicant(s): MITSUBISHI RAYON CO LTD
Requested Patent: ☐ JP7048537
Application Number: JP19930193626 19930804
Priority Number(s):
IPC Classification: C09D133/12; C09D5/02
EC Classification:
Equivalents: JP2882732B2

Abstract

PURPOSE: To obtain the composition which can form a tough water-resistant coating film by neutralizing a vinyl polymer made from methyl methacrylate, an acid-group-containing vinyl compound, etc., dissolving the neutralized polymer in water and mixing the obtained solution with a specified aqueous polymer dispersion.
CONSTITUTION: A mixture comprising 30-90wt.% methyl methacrylate, 0-30wt.% aromatic vinyl compound especially styrene, 4-20wt.% acid-group-containing vinyl compound especially (meth)acrylic acid and 0-66 wt. % other vinyl monomers [e.g. alkyl (meth)acrylate] is suspension-polymerized to obtain a vinyl polymer having a Tg of 30-110 deg.C, a weight-average molecular weight of 6×10^3 to 3×10^4 and an acid value of 35 to 130mgKOH/g, this polymer is neutralized, the neutralized polymer is dissolved in water to obtain an aqueous solution (A). This solution A is mixed with an aqueous dispersion (B) of a urethane polymer having a Tg of 30-120 deg.C and a weight-average molecular weight of 2×10^4 to 1×10^6 in an A/B weight ratio of 5/95 to 60/40 (in terms of the solid content) to obtain the composition. This composition is based on a solvent entirely consisting of water and can form a cracking-free water-resistant tough coating film.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

- EPODOC / EPO

PN - JP7048537 A 19950221
PD - 1995-02-21
PR - JP19930193626 19930804
OPD - 1993-08-04
TI - WATER-BASED COATING COMPOSITION
IN - MORIYA MAKOTO; DOI YASUTAKA
PA - MITSUBISHI RAYON CO
IC - C09D133/12 ; C09D5/02

- WPI / DERWENT

TI - Aq. coating compsn. having good water resistance - prepd. by mixing aq. soln. of vinyl type polymer with aq. dispersion of another polymer.

PR - JP19930193626 19930804
PN - JP7048537 A 19950221 DW199517 C09D133/12 008pp
- JP2882732B2 B2 19990412 DW199920 C09D133/12 008pp
PA - (MITR) MITSUBISHI RAYON CO LTD
IC - C09D5/00 ; C09D5/02 ; C09D11/10 ; C09D133/12
AB - J07048537 An aq. coating compsn. is prepd. by mixing (A) an aq. soln. of vinyl type polymer prepd. by neutralising (I) vinyl type polymer with a base and by dissolving in water, with (B) an aq. dispersion of (II) polymer in a ratio of polymer (I)/(II) of 5/95-60/40 by wt..

- Polymer (I) comprises 30-90 wt.% of methyl methacrylate, 0-30 wt.% of an aromatic vinyl cpd., 4-20 wt.% of an acid gp-contg. vinyl cpd. and 0-66 wt.% of copolymerising other vinyl type monomer and has sec. transition pt. (Tg2) of 30-110deg. C, a wt. average molecular wt. (Mw) of 6000-30000 and an acid value of 35-130 mgKOH/g. Polymer (II) had Tg2 of 30-120deg. C and Mw of 200000-2000000.

- ADVANTAGE - The compsn. forms a coated film having good water resistance, stain-proofing properties, blocking resistance and high strength.

- (Dwg.0/0)

OPD - 1993-08-04
AN - 1995-126276 [17]

- PAJ / JPO

PN - JP7048537 A 19950221
PD - 1995-02-21
AP - JP19930193626 19930804
IN - MORIYA MAKOTO; others: 01
PA - MITSUBISHI RAYON CO LTD
TI - WATER-BASED COATING COMPOSITION

AB - PURPOSE: To obtain the composition which can form a tough water-resistant coating film by neutralizing a vinyl polymer made from methyl methacrylate, an acid-group-containing vinyl compound, etc., dissolving the neutralized polymer in water and mixing the obtained solution with a specified aqueous polymer dispersion.

- CONSTITUTION: A mixture comprising 30-90wt.% methyl methacrylate, 0-30wt.% aromatic vinyl compound especially styrene, 4-20wt.% acid-group-containing vinyl compound especially (meth)acrylic acid and 0-66 wt. % other vinyl monomers [e.g. alkyl (meth)acrylate] is suspension-polymerized to obtain a vinyl polymer having a Tg of 30-110 deg.C, a weight-average molecular weight of 6×10^3 to 3×10^4 and an acid value of 35 to 130mgKOH/g, this polymer is neutralized, the neutralized polymer is dissolved in water to obtain an aqueous solution (A). This solution A is mixed with an aqueous dispersion (B) of a urethane polymer having a Tg of 30-120 deg.C and a weight-average molecular weight of 2×10^4 to 1×10^6 in an A/B weight ratio of

5/95 to 60/40 (in terms of the solid content) to obtain the composition. This composition is based on a solvent entirely consisting of water and can form a cracking-free water-resistant tough coating film.

I - C09D133/12 ;C09D5/02

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-48537

(43) 公開日 平成7年(1995)2月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 133/12	P G E			
5/02	P P U			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平5-193626	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22) 出願日	平成5年(1993)8月4日	(72) 発明者	守屋 誠 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
		(72) 発明者	土井 康敬 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
		(74) 代理人	弁理士 若林 忠

(54) 【発明の名称】 水性被覆用組成物

(57) 【要約】

【目的】 耐水性、対汚染性、耐ブロッキング性に優れ、強靱な塗膜を形成することのできる水性被覆用組成物を提供する。

【構成】 MMA 30～90wt%、芳香族ビニル化合物 0～30wt%、酸基含有ビニル化合物 5～20wt%および他のビニル系単量体 0～66wt%からなり、Tgが30～100℃、Mnが6,000～30,000、酸価が35～130mg/KOHのビニル系重合体(I)を塩基で中和し、水中に溶解したビニル系重合体水溶液と、Tgが30～120℃、Mnが200,000～2,000,000の重合体(II)の水性分散液を混合してなる水性被覆用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) メチルメタクリレート 30～90 重量%、(b) 芳香族ビニル化合物 0～30 重量%、

(c) 酸基含有ビニル化合物 4～20 重量%および

(d) 共重合可能な他のビニル系単量体 0～66 重量% からなり、二次転移温度が 30～110℃、重量平均分子 10 量が 6,000～30,000、かつ酸価が 35～130mg KOH/g であるビニル系重合体 (I) を塩基で中和し、水に溶解してなるビニル系重合体水溶液と、二次転移温度が 30～120℃、重量平均分子量が 200,000～2,000,000 である重合体 (II) の水性分散液とを、重合体固形分比率で重合体 (I) / 重合体 (II) = 5/95～60/40 となるよう混合してなる水性被覆用組成物。

【請求項 2】 ビニル系重合体 (I) が懸濁重合法により重合されたものである請求項 1 記載の水性被覆用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐水性、耐汚染性、耐 20 ブロッキング性に優れ、強靱な塗膜を形成することのできる水性被覆用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、水系の塗料およびインクのニーズが高まっており、各種のものが開発されている。しかし、それらの多くは水のみを溶剤とするものではなく、各種の要求性能を満足させるために有機溶剤の併用を要するものが大部分であった。

【0003】しかし、最近の厳しい環境問題上の要請から、水のみを溶剤として用いた被覆用組成物が望まれて 30 いる。今日までも水のみを溶剤とする水性塗料および水性インク組成物は種々開発されているが、有機溶剤を使用しなくてもクラックのない強靱な塗膜が形成でき、乾燥性が良好で、Tg が室温よりも高く耐汚染性、耐ブロッキング性に優れ、かつ耐水性にも優れた塗膜を形成できる水性被覆用組成物は、提供されていなかった。

【0004】これは、重合体水分散物（エマルジョン、ディスパージョン）系では、Tg を室温以下にしなければ塗膜にクラックが入りやすいことから強靱な塗膜が形成できず、逆に Tg を室温以下にすると耐汚染性や耐 40 ブロッキング性が低下し、また、乾燥助剤を併用すると環境上の問題が生ずるとともに乾燥性が不足するためであり、一方、重合体水溶液系では、耐水性が不足しがちであり、強靱な塗膜が形成されにくいためであった。

【0005】そこで、重合体水分散物系および重合体水溶液系双方の長所を組み合わせることににより上記の問題点の解決を図る試みとして、重合体水溶液系において乳化重合を行い、重合体水性溶解物と重合体水分散物とのハイブリッド化が検討された。

【0006】例えば、特開昭 60-37135 号公報に 50

は、カルボキシル基を有するアクリル系重合体に、カルボキシル基 1 当量に対して 0.5～0.05 当量のグリシジル（メタ）アクリレートを反応させたアクリル系重合体のアンモニウムまたはアミン塩を分散安定剤として、水-アルコール混合溶媒中でビニル系単量体を乳化重合してなる水性塗料組成物が開示されている。また、特開昭 63-221105 号公報では、ビニル系重合体、ビニル系単量体、重合開始剤の混合物を親水性有機溶剤中に添加しながら重合した後、アルカリ水溶液を添加して分散させることによる水性分散液の製造方法が開示されている。

【0007】しかし、これらはいずれも組成物の品種毎に異なる重合方法の採用が必要であり、多品種の幅広い商品展開には不都合であり、重合体水溶液と重合体水性分散液の単純なブレンドにより上記問題を解決できるものの開発が望まれていた。

【0008】このため、各種の重合体水溶液と重合体水分散液のブレンドが検討されてきたが、従来の重合体水溶液では、各種の重合体水性分散液と幅広く相溶するものは少なく、また多くの場合、重合体水分散物の耐水性を著しく損なってしまう等の問題があり実用化が阻まれていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、幅広い各種の重合体水性分散液が使用可能な水性被覆用組成物を提供することにある。

【0010】本発明の他の目的は、有機溶剤を使用しなくてもクラックのない強靱な塗膜が形成でき、かつ乾燥性が良好な水性被覆用組成物を提供することにある。

【0011】本発明の更に他の目的は、Tg が室温よりも高く耐汚染性、耐ブロッキング性に優れ、かつ耐水性にも優れた塗膜を形成することのできる水性被覆用組成物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、

(a) メチルメタクリレート 30～90 重量%、(b) 芳香族ビニル化合物 0～30 重量%、(c) 酸基含有ビニル化合物 4～20 重量%および (d) 共重合可能な他のビニル系単量体 0～66 重量% からなり、二次転移温度が 30～110℃、重量平均分子量が 6,000～30,000、かつ酸価が 35～130mg KOH/g であるビニル系重合体 (I) を塩基で中和し、水に溶解してなるビニル系重合体水溶液と、二次転移温度が 30～120℃、重量平均分子量が 200,000～2,000,000 である重合体 (II) の水性分散液とを、重合体固形分比率で重合体 (I) / 重合体 (II) = 5/95～60/40 となるよう混合してなる水性被覆用組成物である。

【0013】

【作用】本発明に用いられるビニル系重合体 (I) は、

3

(a) メチルメタクリレート30～90重量%、(b) 芳香族ビニル化合物0～30重量%、(c) 酸基含有ビニル化合物4～20重量%および(d) 共重合可能な他のビニル系単量体0～66重量%から構成される。

【0014】メチルメタクリレート(a)は、ビニル系重合体に硬度を付与するための必須成分であり、30～90重量%の割合で用いられる。30重量%未満であると硬度が低下し、一方90重量%を越えると水溶性が低下する。また、上記範囲外では重合体(II)の水性分散液との相溶性にも欠ける。

【0015】芳香族ビニル化合物(b)は、塗膜に耐水性を付与する効果があり、30重量%までの範囲で共重合され、好ましくは0～25重量%の範囲で使用される。しかし、30重量%を越えると、水溶性が低下するとともに重合体(II)の水性分散液との相溶性にも欠けるので適当ではない。芳香族ビニル化合物の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレンおよびベンジル(メタ)アクリレート等が挙げられるが、なかでもスチレンが特に好ましい。

【0016】酸基含有ビニル化合物(c)は、ビニル系重合体に酸基を付与するものであり、カルボン酸またはスルホン酸等の酸性基を有するビニル化合物である。酸基含有ビニル化合物は、4～20重量%の範囲で得られるビニル系重合体(I)の酸価が35～130mg KOH/gとなるように用いられる。酸基含有ビニル化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の一塩基酸；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などの二塩基酸；およびこれらの部分エステル等が挙げられる。これらは二種以上を混合して使用することも可能である。なかでもカルボン酸を有するビニル化合物を共重合した場合には、水溶性および重合体(II)の水性分散液との相溶性が良好なものが得られる。また、特にメタクリル酸またはアクリル酸と共重合した場合に、水溶性および相溶性が極めて良好なものが得られる。

【0017】また、上記単量体(a)～(c)と共重合可能な他のビニル系単量体(d)は、0～66重量%の範囲で用いられ、少なくとも一ケの重合可能なビニル基を有するものの中から目的に応じて任意に選ぶことができる。ビニル系単量体(d)の具体例としては、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、1-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の炭素数1～18のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；エチレングリコールジ(メタ)アクリレ-

4

ト、ブチレングリコール(メタ)アクリレート等のグリコールジ(メタ)アクリレート；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアルキルアミノ(メタ)アクリレート；およびジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートメチルクロライド塩、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル等が挙げられる。

10 【0018】ビニル系重合体(I)の二次転移温度は、DSC法による測定で30～110℃である必要があり、好ましくは35～105℃である。30℃未満であると耐汚染性が不足したり、耐ブロッキング性が低下する。また、110℃を越えると、塗膜が脆くなる。ビニル系重合体の分子量はGPC法により測定される重量平均分子量が6,000～30,000である必要があり、好ましくは8,000～25,000である。6,000未満では、塗膜が脆くなりやすい。また、30,000を越えると、水溶性が低下しやすく、重合体(I)の水性分散液との相溶性にも欠ける。また、酸価は、フェノールフタレインの変色点を基準としてビニル系重合体水溶液に、エタノールに溶解したKOHを滴下して滴定し、ビニル系重合体1gを中和するに必要なKOHのmg数で示した場合、35～130mg KOH/gである必要があり、好ましくは40～110mg KOH/gである。35mg KOH/g未満であると水溶性が低下し、130mg KOH/gを越えると重合体(I)の水性分散液との相溶性が低下する上に耐水性が不足する。

20 【0019】ビニル系重合体(I)を製造する際の重合方法としては、懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法等が適用できるが、特に懸濁重合法により製造されるものが良好である。特に、重合を進行させながらモノマーを数度に分割して系内に投入する方法や重合を進行させながらモノマーを数時間かけて系内に滴下する重合方法により製造されるものよりも、モノマーを一括して系内に投入した後に重合を開始するモノマー一括仕込み方法により製造されるものが、耐水性に優れると同時にウレタン系重合体(II)の水性分散液との相溶性にも優れる。これらは、主に共重合性の面からの効果であると考えられる。懸濁重合における分散剤としては、70～100%の範囲のケン化度のポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸のソーダー塩等公知の水溶性高分子を用いることができる。また、溶液重合における溶剤としては、本発明で用いる単量体および重合体を溶解させるものなら特に制限を受けないが、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール等のアルコール類；エチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルカルビトール；プロピレングリコールメチルエーテル等のグリコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エス-

5

テル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；等が例示される。また、重合触媒としては、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤、ベンゾイルパーオキサイド等の過氧化物系開始剤等従来公知の開始剤を目的に応じて任意に使用することができる。

【0020】更に、ビニル系重合体(I)の分子量調節用として、必要に応じて上記ビニル系単量体混合物中に、*n*-ドデシルメルカプタン、 α -メチルスチレンダイマー等の連鎖移動剤を添加することができる。

【0021】このようにして得られたビニル系重合体(I)は、塩基を用いてビニル系重合体(I)中の酸基を中和して、塩を形成することにより水溶性を付与し、水中に溶解される。ビニル系重合体(I)の酸基は全てが中和される必要はなく、通常は酸基の30%以上が中和される。

【0022】中和に用いる塩基の例としては、アンモニア、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、トリプロピルアミン、ジブチルアミン、アミルアミン、1-アミノオクタン、2-ジメチルアミノエタノール、エチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、2-プロピルアミノエタノール、エトキシプロピルアミン、アミノベンジルアルコール、モルホリン等の揮発性のものが挙げられる。

【0023】一方、重合体(II)の水性分散液は、二次転移温度が30~120℃、重量平均分子量が200, 000~2, 000, 000である重合体を用いたものであれば重合体の種類については特に制限されず、例えばアクリル系樹脂、アルキッド系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリ塩化ビニルやポリ酢酸ビニル等のビニル系樹脂、ニトロセルロースやセルロースアセテートブチレート等のセルロース系樹脂が挙げられる。

【0024】重合体(II)の二次転移温度が30℃未満のものでは、耐ブロッキング性が不足し、120℃を越えると塗膜にクラックが入りやすい。また重量平均分子量が200, 000未満であると塗膜の強靱さが不足しがちであり、2, 000, 000を越えると塗膜にクラックが入りやすい。

【0025】重合体(II)の水性分散液の製造方法としては、乳化重合法による方法、カルボン酸等の酸基を含む重合体を親水性有機溶剤中に溶解したり、親水性有機溶剤中で溶液重合させたりして調製した重合体有機溶剤溶液を塩基にて中和し、水に分散させる方法、重合体を親水性有機溶剤中に溶解後、界面活性剤を含む水中に高剪断力をかけて分散化させる方法等、各種の方法が採用できる。なかでも、乳化重合法により製造されるものは

6

耐水性が良好なため、特に好ましい。

【0026】本発明の水性被覆用組成物は、上記のビニル系重合体(I)の水溶液と重合体(II)の水性分散液とを、重合体固形分比率で重合体(I)/重合体(II)=5/95~60/40となるような割合で混合して調製される。混合比率が5/95未満では、造膜助剤を使用せずにクラックの生じない強靱な塗膜を形成することが困難となる。一方、混合比率が60/40を越えると耐水性が低下する。ビニル系重合体(I)の水溶液と重合体(II)の水性分散液との混合方法は特に制限なく、室温下に両液を混合してもよいし、加温した後両液を混合してもよい。ビニル系重合体(I)の水溶液は、通常15~35重量%の濃度のものが用いられる。また、重合体(II)の水性分散液は、通常、重合体(II)の濃度が25~60重量%のものが用いられる。

【0027】このようにして得られる本発明の水性被覆用組成物は、塗料およびインクとしての高度の性能を発現させるために、消泡剤、顔料分散剤、防腐剤等の添加剤を添加して用いることも可能である。

【0028】本発明の水性被覆用組成物を用いて各種材料の表面に塗膜を形成する際の塗布方法としては、噴霧コート法、ローラーコート法、バーコート法、エアナイフコート法、流延法、刷毛塗り法、ディッピング法等が挙げられるが特に限定されない。

【0029】本発明の水性被覆用組成物を塗料として用いる場合には、通常室温~60℃の温度範囲で10秒~10時間乾燥して塗膜が形成される。

【0030】

【実施例】以下に、本発明を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中の「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を示す。

(1) ビニル系重合体I-1の製造

攪拌機、温度計、還流凝縮器を備えて、加温と冷却がいつでも可能である重合装置中に脱イオン水200部にポリビニルアルコール(ケン化度80%、重合度1, 700)0.6部を加え、攪拌を行いポリビニルアルコールを完全に溶解した後に、一度攪拌を停止し、メチルメタクリレート(以下、MMAと略)70部、スチレン(以下、Stと略)10部、*n*-ブチルアクリレート(以下、*n*-BAと略)10部、メタクリル酸(以下、MAAと略)10部を加え再度攪拌を開始し、アゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBNと略)0.5部および*n*-ドデシルメルカプタン(以下、*n*-DMと略)4部を加え75℃に昇温し、反応温度を75~80℃を維持するように3時間反応させ、その後95℃に昇温し1時間維持し反応を終了させた。得られた重合体は、分子量12, 000、酸価65mg KOH/g、二次転移温度87℃であった。

(2) ビニル系重合体I-2~I-11の製造

ビニル系重合体I-1の製造方法と同様の操作で、表1

に示すビニル系単量体組成物を表1に示すラジカル開始
 剤および連鎖移動剤を用いてそれぞれ重合し、得られた
 重合体の特性値を表2に示した。

*【0031】

【表1】

*

表 1

重合体	ビニル系単量体							重合開始剤		連鎖移動剤	
	MMA	St	n-BA	nBMA	EHA	MAA	AA	AIBN	BPO	n-DM	MeSt
I-2	65	10	18	0	0	7	0	0.4	0	7	0
I-3	52	0	0	0	34	14	0	0.4	0	4	0
I-4	60	17	0	10	0	10	3	0	2	0	2.1
I-5	40	5	0	37	0	18	0	0.8	0	3	0
I-6	80	0	15	0	0	5	0	0.5	0	6	0
I-7	40	3	0	0	35	22	0	0.4	0	5	0
I-8	73	0	0	15	0	12	0	0.5	0	1.5	0
I-9	40	35	0	0	10	15	0	0	3	0	3
I-10	35	10	45	0	0	10	0	0.5	0	5	0
I-11	80	0	0	3	0	17	0	0.5	0	5	0

記号の説明

BPO:ベンゾイルパーオキシド

n-BMA: n-ブチルメタクリレート

EHA: エチルヘキシルアクリレート

MeSt: α -メチルスチレンダイマー

AA: アクリル酸

【0032】

【表2】

表 2

重合体	二次転移 温度(℃)	重量平均 分子量	酸 価 (mgKOH/g)	水溶性
I-2	68	8500	45.5	○
I-3	37	11000	91.0	○
I-4	100	21000	88.6	○
I-5	79	16000	117.4	○
I-6	74	8500	32.5	×
I-7	65	10000	143.5	○
I-8	98	40000	78.8	△
I-9	87	17000	98.0	○
I-10	26	9000	62.0	○
I-11	114	9000	110.8	○

(3) ビニル系重合体I-12の製造

攪拌機、温度計、還流凝縮器を備えて、加温と冷却がいつでも可能である重合装置中にイソプロピルアルコール(以下、i-PAと略)100部、MMA65部、St10部、n-BA12部、MAA13部、AIBN2部およびn-DM3部を加え攪拌を開始し、80℃に昇温し重合を開始し、1時間おきにAIBNを0.2部添加し、9時間温度を維持し重合を終了し、固形分51%、粘度10,000cpsのビニル系重合体のi-PA溶液を得た。その後この溶液をバットに入れ、50℃に加

(4) ビニル系重合体I-13の製造

攪拌機、温度計、還流凝縮器を備えて、加温と冷却がいつでも可能である重合装置中にi-PA100部を加え攪拌を開始し、80℃に昇温しMMA65部、St10部、n-BA12部、MAA13部およびAIBN3部の混合物を4時間かけて滴下し、その後1時間おきにAIBNを0.1部添加しながら4時間温度を維持して重合を終了し、固形分50%、粘度2,000cpsのビニル系重合体のi-PA溶液を得た。その後この溶液をバットに入れ、50℃に加熱した乾燥機中にてi-PAを蒸発させ固形分99.5%のビニル系重合体の固形物を得た。得られた重合体は分子量11,000、酸価85.5mg KOH/g、二次転移温度84℃であった。

(5) ビニル系重合体の水中への溶解

攪拌機、温度計、還流凝縮器を備えて、加温と冷却がいつでも可能である300mlフラスコ中にビニル系重合体I-1を50gおよび脱イオン水148gを投入し攪拌を開始し、28%アンモニア水3.5gを徐々に添加し、その後50℃に昇温し2時間温度を維持し溶解を完了し、ビニル系重合体I-1の水性溶解物を得た。得られた水性溶解物は固形分25%、粘度500cpsであった。ビニル系重合体I-2~I-13も下記の計算方法に従い28%アンモニア水と脱イオン水の添加量を計算し、同様の方法で溶解操作を行った。しかし、ビニル系重合体I-6は溶解できなかった。

必要アンモニア水(g) = $A \div 56 \cdot 1 \div 1000 \times 50 \times 17 \div 0.28$

(式中、Aは重合体の酸価(mg KOH/g)を表わす。)

必要脱イオン水(g) = $150 - \text{必要アンモニア水(g)} \times 0.72$

(6) 重合体水性分散液II-1の製造

攪拌機、温度計、還流凝縮器を備えて、加温と冷却のいつでも可能である重合装置中に脱イオン水100部、オキシエチレン単位を35個有するポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル2部、ラウリル硫酸ナトリウム1

部および過硫酸カリウム0.5部を添加し、攪拌を開始し、70℃に昇温し、MMA57部、n-ブチルメタクリレート25部、n-BA15部、MAA3部の混合物を4時間かけて滴下し、その後80℃に昇温し、2時間温度を維持して反応を終了させ、重合体水性分散体を得た。生成した重合体は、二次転移温度52℃、重量平均分子量1,000,000であり、この水性分散液は、固形分50%、粘度3,000cpsであった。

(7) 重合体水性分散液II-2の製造

(6)と同様の製造方法で、St85部、エチルヘキシルアクリレート14部およびMAA1部のビニル系単量体の混合物を重合したところ、二次転移温度67℃、重量平均分子量500,000の重合体を得られ、水性分散液は、固形分50%、粘度800cpsであった。

(8) 重合体水性分散液II-3の製造

攪拌機、温度計、還流凝縮器を備えて、加温と冷却がいつでも可能である重合装置中にi-PA25部、MMA42部、St23部、n-BMA28部、MAA酸7部およびAIBNを0.1部を投入し、その後80℃に昇温し、1時間おきにAIBNを0.1部ずつ投入しながら温度を7時間維持し、その後50℃まで冷却し、28%アンモニア水3.1部および脱イオン水150部を徐々に投入し、その後95℃まで3時間かけて昇温し、i-PAを初期投入量の1%程度まで蒸留除去し、重合体の水性分散液を得た。得られた重合体の二次転移温度は76℃、重量平均分子量は350,000であり、この水性分散液は固形分40%、粘度200cpsであった。

(9) 重合体水性分散液II-4の製造

温度計、攪拌機、コンデンサーを備えた1000mlの反応容器にジメチロールプロピオン酸13部、N-メチル-2-ピロリドン80部、ポリテトラメチレングリコール100部、トリメチロールプロパン5部を加え90℃に加熱溶解させた。次に、イソホロンジイソシアネート48部を加え10分攪拌後ジブチル錫ジラウレート0.1部を加え、95℃まで昇温し、1時間反応させた。

【0033】このようにして得た親水性基含有オリゴマーをトリエチルアミン5部で中和した後、脱イオン水300部を加え、1時間攪拌を行ない、水性分散液を得た。得られた重合体の二次転移温度は40℃であり、重量平均分子量は220,000であり、この水性分散液は、固形分29%、粘度8,000cpsであった。

【0034】実施例1

ビニル系重合体I-1の固形分25%水溶液60gおよび重合体水性分散液II-1を120gをビーカー内に測り取り、棒で軽く混合し、ブレンド液1を作成した。この場合、ビニル系重合体I-1と重合体水性分散液II-1の重合体固形分比率は20対80である。ブレンドして24時間後に析出物が見られず、溶液としての相溶性

が確認できた。またブレンド液1をガラス板にソリッド膜厚80 μ mになるよう塗布、15℃かつ60%RHの環境下で乾燥させたところ2分でタックフリーとなり、クラックの入らない、透明な塗膜を形成した。またこの塗膜を爪でこすっても塗膜に傷等のダメージが見られなかった。また、この塗装したガラス板を2枚用意し、塗膜を合わせる形で重ね、30℃かつ70%RHの環境下で2日間放置した後に塗膜の融着は見られなかった。また、この塗装したガラス板を30℃の脱イオン水中に20時間保持した後取り出し、15℃かつ60%RHの室内に1時間放置した場合に塗膜に変化が見られなかった。

【0035】実施例2～9および比較例1～8
実施例1と同様にしてブレンド液を作成し評価した結果を下記表3に示した。なお、各評価試験の結果の記号は下記を意味する。

〔相溶性〕

溶液 S：析出物が見られない。

【0036】IS：析出物有り。

塗膜 C：塗膜が透明であり、相溶性が良好である。 20

【0037】VSH：塗膜がわずかにやや不透明であり、相溶性がやや不良である。

【0038】SH：VSHの段階より塗膜が不透明であり、相溶性がVSH段階より低位である。

【0039】H：SHの段階より塗膜が不透明であり、相溶性がSHの段階より低位である（実用不可能なレベ

ル）。

〔造膜性〕ガラス板にソリッド膜厚80 μ mになるよう塗布し、15℃かつ60%RHの環境下で乾燥させる。

良好：クラックの入らない良好な塗膜になる。

不良：塗膜にクラックが入る。

〔耐摩耗性（塗膜の強靱さ）〕ガラス板にソリッド膜厚80 μ mになるよう塗布し、15℃かつ60%RHの環境下で乾燥させ、その後爪でこする。

良好：塗膜に傷等のダメージが見られない。

不良：塗膜に傷が入る、ひび割れる等のダメージを受ける。

〔耐ブロッキング性〕2枚のガラス板にそれぞれソリッド膜厚80 μ mになるよう塗布し、15℃かつ60%RHの環境下で乾燥させ、その後塗膜を合わせる形で重ね、30℃かつ70%RHの環境下で2日間放置する。

良好：塗膜の融着が見られない。

不良：塗膜が融着する。

〔耐水性〕ガラス板にソリッド膜厚80 μ mになるよう塗布し、15℃かつ60%RHの環境下で乾燥させ、その後40℃温水中に2日間保持した後取り出し、15℃かつ60%RHの室内に1時間放置する。

良好：塗膜に変化が見られない。

不良：塗膜が白濁する等何らかのダメージを受ける。

【0040】

【表3】

表 3

実施例No	ビニル系重合体 及びその配合量	重合体水性分散物 及びその配合量	相 溶 性		造膜性	耐摩耗 性	耐カビ 性	耐水性
実施例2	I-1 50%	II-2 50%	S	C	良好	良好	良好	良好
” 3	I-2 20%	II-4 80%	S	C	良好	良好	良好	良好
” 4	I-3 40%	II-3 60%	S	C	良好	良好	良好	良好
” 5	I-4 50%	II-1 50%	S	C	良好	良好	良好	良好
” 6	I-1 20%	II-4 80%	S	C	良好	良好	良好	良好
” 7	I-5 8%	II-2 92%	S	VSH	良好	良好	良好	良好
” 8	I-12 35%	II-3 65%	S	VSH	良好	良好	良好	良好
” 9	I-13 40%	II-1 60%	S	SH	良好	良好	良好	良好
比較例1	I-3 3%	II-2 97%	S	C	不良	良好	良好	良好
” 2	I-2 70%	II-1 30%	S	C	良好	良好	良好	不良
” 3	I-6	ビニル系重合体が溶解しないため結果なし						
” 4	I-7 10%	II-4 90%	IS	H	良好	良好	良好	不良
” 5	I-8 15%	II-1 85%	S	H	良好	良好	良好	良好
” 6	I-9 20%	II-2 80%	IS	H	良好	良好	良好	良好
” 7	I-10 15%	II-3 85%	S	C	良好	良好	不良	良好
” 8	I-11 25%	II-1 75%	S	C	不良	良好	良好	良好

【0041】

【発明の効果】本発明の水性被覆用組成物によれば、有機溶剤を使用しなくてもクラックのない強靱な塗膜が形成でき、その塗膜はTgが室温よりも高く耐汚染性、耐ブロッキング性に優れ、かつ耐水性にも優れるとともに

に、乾燥性も良好である。また、本発明で用いるビニル系重合体の水溶液は各種重合体水性分散液物と幅広く相溶するので、これらの単純なブレンドにより両者のハイブリッド化が行なえ、多品種の水性被覆用組成物の幅広い商品展開が容易に実施できる。